

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

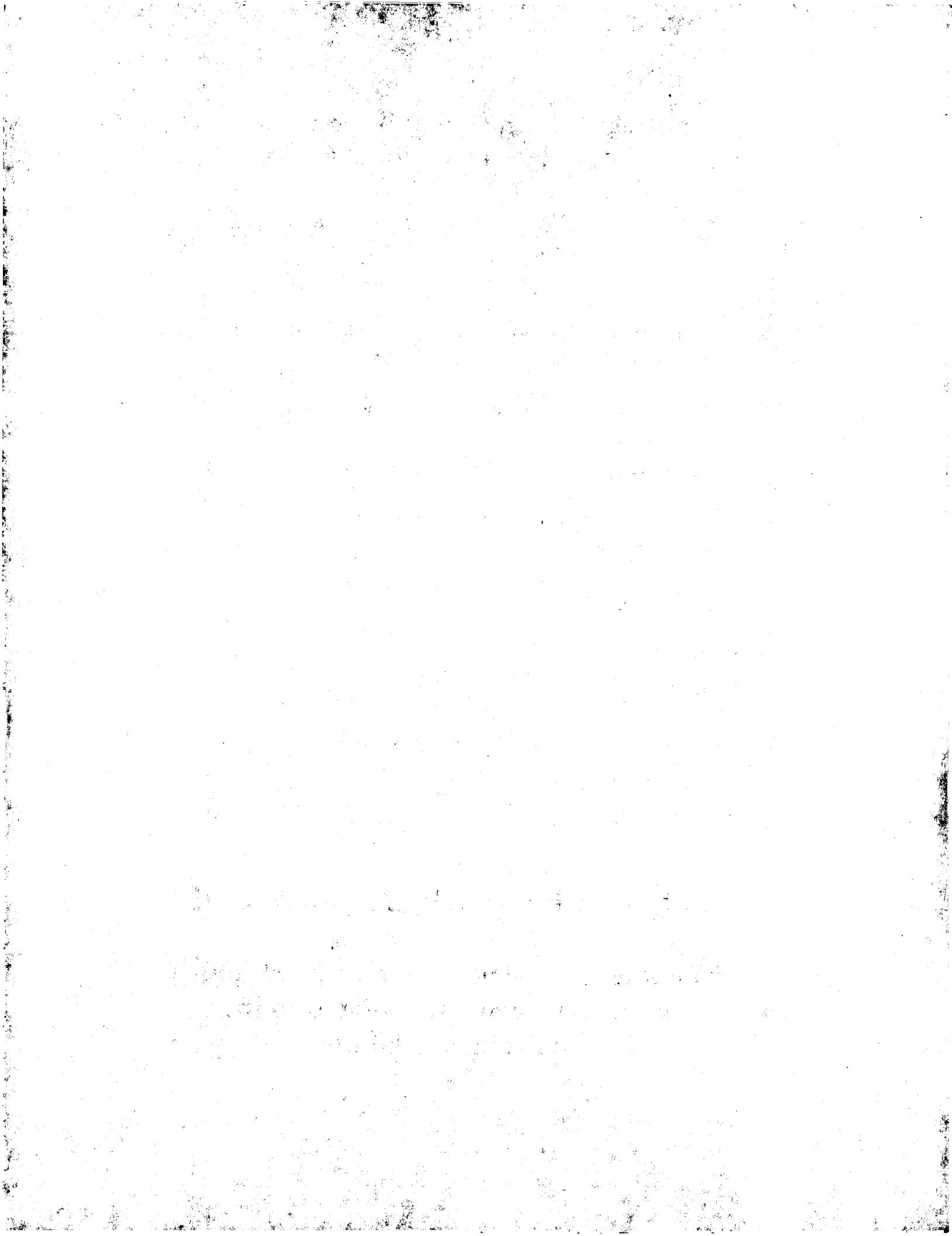
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2001年3月29日 (29.03.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/21306 A1

(51)国際特許分類⁷: B01J 23/62, 23/64, 23/68, 23/89,
C07B 61/00, C07C 29/149, 31/125, 31/20, 31/27

(74)代理人: 吉岡正志(YOSHIOKA, Masashi); 〒107-0052
東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル
3階 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP00/06473

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22)国際出願日: 2000年9月21日 (21.09.2000)

(84)指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25)国際出願の言語: 日本語

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(26)国際公開の言語: 日本語

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(30)優先権データ:
特願平11/267268 1999年9月21日 (21.09.1999) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2
番6号 Osaka (JP).

(72)発明者: および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 小西満月男 (KONISHI, Mitsuo) [JP/JP]; 〒700-0071 岡山県岡山市谷万成
2-9-59 Okayama (JP). 上野英三郎 (UEENO, Eizaburou)
[JP/JP]; 〒710-0847 岡山県倉敷市東富井1005-1 3-1102
Okayama (JP).

(54)Title: CATALYSTS FOR HYDROGENATION OF CARBOXYLIC ACID

A1

(54)発明の名称: カルボン酸水素添加用触媒

WO 01/21306

(57)Abstract: A catalyst for the hydrogenation of carboxylic acids which comprises activated carbon having deposited thereon active metals including ruthenium and tin, characterized in that the activated carbon is one produced by a process comprising activating a carbonaceous material with zinc chloride and then burning it; a catalyst for the hydrogenation of carboxylic acids which comprises activated carbon having deposited thereon active metals including ruthenium and tin, characterized in that the activated carbon, before deposition of the active metals, had specific pore properties, in particular, such properties that the volume of pores having a pore radius not smaller than 10 Å but not larger than 100 Å was from 0.5 to 2.0 cm³/g; and a process for producing a primary alcohol which comprises reacting at least one starting material selected from the group consisting of carboxylic acids and acid anhydrides with hydrogen gas in the presence of water and either of the catalysts to hydrogenate the starting material

[統葉有]



(57) 要約:

ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、該活性炭が炭素質原料を塩化亜鉛を用いる賦活化処理に付した後焼成することを含む方法によって製造されることを特徴とする、カルボン酸水素添加用触媒が開示される。また、ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、該活性金属種を担持する前の該活性炭が特定の細孔特性を有し、特に、細孔半径が 10 Å 以上 100 Å 以下である細孔の細孔容積が、0.5 cm³/g 以上 2.0 cm³/g 以下であることを特徴とする、カルボン酸水素添加用触媒が開示される。更に、カルボン酸および酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の出発物質を、水および上記の触媒の存在下で水素ガスと反応させ、該出発物質の水素添加反応を行うことを含む、第一級アルコールの製造方法が開示される。

明 細 書

カルボン酸水素添加用触媒

技術分野

本発明は、カルボン酸水素添加用触媒に関する。より詳細には、ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する、特定の活性炭を含有してなるカルボン酸水素添加用触媒に関する。本発明の触媒を用いると、カルボン酸や酸無水物を、エステルに変換することなくそのまま水素添加し、第一級アルコールを効率よく製造することができる上、広範囲にわたる種々のカルボン酸の水素添加に適用することができるので、工業的に極めて有利である。また本発明は、カルボン酸および酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の出発物質を、水および上記の触媒の存在下で水素ガスと反応させ、該出発物質の水素添加反応を行うことを含む、第一級アルコールの製造方法に関する。

従来技術

アルコールとは、水酸基を有する有機化合物の総称である。アルコールには非常に多くの種類があるが、その多くは種々の産業分野で広範に使用されている極めて重要な化合物であり、工業的に大量生産されている。

例えば、1個の水酸基を有するアルコール（一価アルコール）には、メタノール、エタノール、n-プロパノールなど、合成原料や溶媒として多用されるものが多い。また2個の水酸基を有するアルコール（二価アルコールまたはジオール）には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなど、ポリエステル、ポリウレタンなどの原料として有用なものが多い。

アルコールを製造する方法は数多く知られているが、第一級アルコール（ヒドロキシメチル基（-CH₂OH）を有するアルコール）の工業的な製造は、主として、オレフィンを水和する方法、及び銅系触媒の存在下、高温、高圧下でカルボン酸エステルを水素添加する方法のいずれかによって行われている。

このうち、オレフィンを水和する方法は主にエタノールの製造に用いられている。しかしこの方法では、炭素数が3以上の第一級アルコール、例えばn-プロパノール、n-ブタノール、1,4-ブタンジオールなどを製造することができない。従って、それらのアルコールはカルボン酸エステル（以降単に「エステル」と称する）を水素添加する方法で製造する必要がある。以降、この方法による第一級アルコールの製造に関し、1,4-ブタンジオールの製造を例として説明する。

現在、1,4-ブタンジオールはn-ブタンを原料として

製造されている。一段階の反応によってn-ブタンに2個の水酸基を導入し、1, 4-ブタンジオールを製造することは不可能ではないが、このような方法は経済的に非常に不利であるため、工業的規模で実施することは、現時点では事実上不可能である。そのため、現在1, 4-ブタンジオールの製造には、n-ブタンを空気酸化してコハク酸、マレイン酸、またはそれらの無水物、特にマレイン酸または無水マレイン酸を製造し、それを原料として1, 4-ブタンジオールを製造する、という方法が用いられている。

一般に、カルボン酸は還元反応に付すことにより容易に第一級アルコールに変換することができる。この還元反応は、通常適当な還元剤を用いて行われる。しかし、カルボン酸の還元反応には、通常反応性が極めて高い強力な還元剤（例えば水素化アルミニウムリチウム）が必要であり、そのような還元剤は取り扱いや保存などに関して特別な注意を要するため、工業的な規模での使用には適していない。

一方、適当な触媒の存在下で、水素ガスを還元剤として用いて行われるいわゆる水素添加反応は、工業的な規模での実施に適している。しかし、水素添加反応は通常カルボン酸の還元には適用できない。これは、水素添加反応において従来用いられていた触媒はカルボン酸に溶解するため、酸の存在化では活性が維持されないことによるものである。

そのため、上記の1, 4-ブタンジオールの製造において

は、n-ブタンの空気酸化によって得られたマレイン酸または無水マレイン酸を更に適当なアルコールと反応させて一旦エステルに変換し、得られたマレイン酸エステルを、銅系触媒の存在下、高温、高圧下で水素添加し、1,4-ブタンジオールに変換する、という方法が用いられている。

銅系触媒の存在下、高温、高圧下でエステルを水素添加し、アルコールを製造する方法に関しては、特公表2000-510837号公報（米国特許第6,100,410号明細書に対応）、特公表2000-510475号公報（米国特許第6,077,964号明細書に対応）、特公表2000-506134号公報（米国特許第5,981,769号明細書に対応）、特開平7-196558号公報（米国特許第5,414,159号明細書に対応）、米国特許第5,334,779号明細書などに記載されている。

しかしこの方法は、カルボン酸の製造、カルボン酸のエステル化およびエステルの水素添加という3段階の反応が必要であり、必然的に製造工程が長くなる。このことに伴い、この方法を実施するためには多くの設備が必要となるという問題が生じる。例えば、カルボン酸をエステル化するための設備が必要であるし、またエステルを水素添加する際、エステル化の際に用いたアルコールが副生するので、この副生アルコールを反応混合物から分離・回収して再利用するための設備も必要となる。

このような問題のため、エステルを水素添加する方法による第一級アルコールの製造は、製造コストなどの点において明らかに不利である。そこで、第一級アルコールの工業的製造工程の短縮を可能とするための手段が種々検討されている。

そのような手段の一例として、酸の存在下でも活性が維持される触媒を用い、（エステル化されていない）カルボン酸そのものを水素添加することによって、第一級アルコールを製造する、という手段を挙げることができる。

この手段によれば、カルボン酸の製造およびカルボン酸の水素添加という2段階の反応で第一級アルコールを製造することができる。この場合、従来の方法では必要だったカルボン酸をエステル化する工程は不要であり、従ってエステル化のための設備も不要である。更に、カルボン酸のエステル化を行わないので、エステル化の際に用いたアルコールが、水素添加の際に副生することもなく、従ってその副生アルコールを回収・再利用するための設備も不要である。この結果、第一級アルコールの製造工程は短縮され、必要な設備も大幅に減らすことができる。

このような理由により、カルボン酸をエステル化することなく、そのまま用いてそれを水素添加するのに使用できる触媒であって、活性が高く、汎用性に優れ、また酸の存在下でも活性が維持される触媒、およびそのような触媒を用いてカルボン酸を水素添加し、第一級アルコールを効率よく製造す

る方法の開発が望まれている。

カルボン酸を水素添加して第一級アルコールを製造するための触媒や、それを用いる第一級アルコールの製造方法については多くの提案がなされており、その中には、上記のコハク酸またはマレイン酸そのものを水素添加し、1, 4-ブタジオールを製造する方法もいくつか含まれている。これらの方法では、通常水の存在下で水素添加を行う。以下、それらの方法において用いられている触媒系のみを列挙する。

- ・ルテニウム-鉄酸化物からなる触媒（米国特許第4, 827, 001号）
- ・ルテニウム-錫を、BET比表面積（ブルナウアーエメット-テラー（Brunauer-Emmett-Teller）吸着等温式を適用して求めた比表面積）が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質炭素に担持した触媒（特開平5-246915号公報）
- ・ルテニウム及び錫を、チタン及び/又はアルミナで修飾したシリカに担持した触媒（特開平6-116182号公報）
- ・ルテニウム及び錫、並びにアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を担体に担持した触媒（特開平6-239778号公報）
- ・ルテニウム、白金及びロジウムから選ばれる少なくとも1種の金属並びに錫を担体に担持した触媒（特開平7-165644号公報）
- ・ルテニウムと錫を担体に担持した触媒（特開平9-124

92号公報) (この触媒を用いる方法においては、過剰の水素を反応系に流通させ、同伴してくる生成物を系外に除去しながら反応を行う。)

・ルテニウム-錫-白金を担体に担持した触媒(特開平9-59190号公報)

・炭素数5以下のカルボニル化合物と担持すべき金属成分を含有する溶液を活性炭に含浸させて調製した、ルテニウム-錫-白金を活性炭に担持した触媒(特開平10-15388号公報)

・ルテニウム-錫-白金をあらかじめ硝酸と接触させた活性炭に担持した触媒(特開平10-71332号公報)

しかし、上記のいずれの方法においても、相当量のテトラヒドロフランやアーブチロラクトンが副生し、目的物である1,4-ブタンジオールの選択率が十分でなく、従って1,4-ブタンジオールの収率が不十分であった。

また特開平7-82190号公報には、パラジウムとレニウム化合物からなる触媒の存在下、三級アルコールを溶媒として用い、カルボン酸を水素添加する方法が提案されているが、反応速度が不十分であった。

一方、一般に触媒成分を担体に担持させた触媒の活性は、担体の特性(細孔分布、比表面積、触媒成分を担持させる前に行う処理(前処理)の方法など)を変化させることにより大幅に変化することが知られている。そのため、カルボン酸

を水素添加して第一級アルコールを製造するための触媒に関するとしても、第一級アルコールの収率の向上を目的として、担体、特に活性炭の比表面積や前処理の方法などについて検討がなされている。

しかし、このような担体を用いて得られた触媒は、ある特定のカルボン酸の水素添加に関しては有効であることが知られているが、それらの触媒が他のカルボン酸の水素添加において有効であるか否かは知られていなかった。

例えば、米国特許第5,698,749号明細書には、パラジウム-銀-レニウムをあらかじめ硝酸酸化処理した活性炭に担持した触媒を用いてマレイン酸を水素添加すると、1,4-ブタンジオールが比較的高収率で得られるとの記載がある。しかし、この触媒を用いて他のカルボン酸、例えばグルタル酸やアジピン酸の水素添加を行った際の反応成績については何も記載されていない。

また特開平11-60523号公報（米国特許第5,969,194号明細書に対応）には、あらかじめ酸処理した活性炭にルテニウム-錫-白金を担持した触媒を用いてアジピン酸を水素添加すると、1,6-ヘキサンジオールが高収率で得られるとの記載がある。しかしこの触媒は、上記特開平10-71332号公報に記載の触媒と同じくルテニウム-錫-白金を活性炭に担持した触媒であるため、この触媒を用いて、コハク酸またはマレイン酸から1,4-ブタンジオ-

ルを選択的且つ高収率で得ることは困難である。

以上から明らかなように、（エステル化されていない）カルボン酸を、エステル化することなく、そのまま水素添加して第一級アルコールを製造するための触媒であって、種々のカルボン酸に対して広範囲に適用し得る汎用性に優れた触媒およびそのような触媒を用いてカルボン酸から第一級アルコールを製造する方法は、これまでに知られていなかった。

発明の概要

かかる状況下において、本発明者らは、カルボン酸をエステル化することなくそのまま用いてそれを水素添加するのに使用できる触媒であって、活性が高く、汎用性に優れ、酸の存在下でも活性が維持される触媒、およびそのような触媒を用いてカルボン酸を水素添加し、第一級アルコールを効率よく製造する方法を開発することを目的として、銳意研究を行った。その結果、意外にも、ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する特定の活性炭を含有してなる触媒が、カルボン酸をそのまま水素添加して第一級アルコールに変換する活性を示し、その活性が酸の存在下でも維持されることを見出した。

更に本発明者らは、上記の触媒を用いる水素添加反応が広範囲に及ぶカルボン酸、特にコハク酸、グルタル酸、アジピン酸などのジカルボン酸に適用可能であり、その上目的物で

ある第一級アルコールが高収率で得られることを見出し、本発明を完成した。

従って、本発明の主たる目的は、カルボン酸をエステル化することなく、そのまま用いてそれを水素添加するのに使用できる触媒であって、活性が高く、汎用性に優れ、酸の存在下でも活性が維持される触媒を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、上記の触媒を用いて、第一級アルコールを効率よく製造する方法を提供することにある。

本発明の上記及び他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明および請求の範囲から明らかになる。

発明の詳細な説明

本発明の一つの態様によれば、ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、該活性炭が炭素質原料を塩化亜鉛を用いる賦活化処理に付した後焼成することを含む方法によって製造されることを特徴とする、カルボン酸水素添加用触媒が提供される。

本発明の他の一つの態様によれば、ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、該活性金属種を担持する前の該活性炭が以下の特性（a）～（d）を示すことを特徴とする、カルボン酸水素添加用触媒が提供される。

（a）全細孔容積が、 $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下

11

g 以下である。

(b) 細孔半径が 10 Å 未満である細孔に関する細孔容積が、 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

(c) 細孔半径が 10 Å 以上 100 Å 以下である細孔に関する細孔容積が、 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

(d) 比表面積が、 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。

次に、本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的諸特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、該活性炭が炭素質原料を塩化亜鉛を用いる賦活化処理に付した後焼成することを含む方法によって製造されることを特徴とする、カルボン酸水素添加用触媒。

2. 該活性金属種が、レニウム、モリブデン、白金、パラジウム、銀およびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を更に含有することを特徴とする、前項 1 に記載の触媒。

3. ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭

を含有してなり、該活性金属種を担持する前の該活性炭が以下の特性 (a) ~ (d) を示すことを特徴とする、カルボン酸水素添加用触媒。

(a) 全細孔容積が、 $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

(b) 細孔半径が 10 \AA 未満である細孔に関する細孔容積が、 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

(c) 細孔半径が 10 \AA 以上 100 \AA 以下である細孔に関する細孔容積が、 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

(d) 比表面積が、 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。

4. 該活性金属種が、レニウム、モリブデン、白金、パラジウム、銀およびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を更に含有することを特徴とする、前項 3 に記載の触媒。

5. カルボン酸および酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の出発物質を、水および触媒の存在下で水素ガスと反応させ、該出発物質の水素添加反応を行うことを含む、第一級アルコールの製造方法であつて、該触媒がルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、

13

該活性炭が炭素質原料を塩化亜鉛を用いる賦活化処理に付した後焼成することを含む方法によって製造されることを特徴とする方法。

6. 該活性金属種が、レニウム、モリブデン、白金、パラジウム、銀およびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を更に含有することを特徴とする、前項5に記載の方法。

7. 該出発物質が、下記式(1)：



(式中、 R^1 は炭素数が2～20である二価の炭化水素基を表す。)

で表されるジカルボン酸および下記式(2)：



(式中、 R^2 は炭素数が2～20である二価の炭化水素基を表す。)

で表される環状酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする、前項5または6に記

載の方法。

8. 該出発物質が、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸およびテレフタル酸、無水コハク酸および無水マレイン酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする、前項5～7のいずれかに記載の方法。

9. 該出発物質が、コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸を含むジカルボン酸混合物であることを特徴とする、前項5～8のいずれかに記載の方法。

10. 該ジカルボン酸混合物が、シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノールよりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を酸化反応に付すことによって得られる反応混合物に由来することを特徴とする、前項9に記載の方法。

11. 該水素添加反応を、温度100℃～300℃、水素圧力1MPa～25MPaの条件下で行うことの特徴とする、前項5～10のいずれかに記載の方法。

12. カルボン酸および酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の出発物質を、水および触媒の存在下で水素ガ

15

スと反応させ、該出発物質の水素添加反応を行うことを含む、第一級アルコールの製造方法であって、該触媒がルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、該活性金属種を担持する前の該活性炭が以下の特性 (a) ~ (d) を示すことを特徴とする方法。

(a) 全細孔容積が、1.2 cm³/g 以上 3.0 cm³/g 以下である。

(b) 細孔半径が 10 Å 未満である細孔に関する細孔容積が、0.03 cm³/g 以上 0.8 cm³/g 以下である。

(c) 細孔半径が 10 Å 以上 100 Å 以下である細孔に関する細孔容積が、0.5 cm³/g 以上 2.0 cm³/g 以下である。

(d) 比表面積が、800 m²/g 以上 2,000 m²/g 未満である。

13. 該活性金属種が、レニウム、モリブデン、白金、パラジウム、銀およびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を更に含有することを特徴とする、前項 12 に記載の方法。

14. 該出発物質が、下記式 (1) :



16

(式中、R¹は炭素数が2～20である二価の炭化水素基を表す。)

で表されるジカルボン酸および下記式(2)：



(式中、R²は炭素数が2～20である二価の炭化水素基を表す。)

で表される環状酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする、前項12または13に記載の方法。

15. 該出発物質が、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸およびテレフタル酸、無水コハク酸および無水マレイン酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする、前項12～14のいずれかに記載の方法。

16. 該出発物質が、コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸を含むジカルボン酸混合物であることを特徴とする、前項12～15のいずれかに記載の方法。

17. 該ジカルボン酸混合物が、シクロヘキサンおよびシ

クロヘキサノールよりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を酸化反応に付すことによって得られる反応混合物に由来することを特徴とする、前項16に記載の方法。

18. 該水素添加反応を、温度100℃～300℃、水素圧力1MPa～25MPaの条件下で行うことを特徴とする、前項12～17のいずれかに記載の方法。

以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明のカルボン酸水素添加用触媒は、ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、該活性炭が炭素質原料を塩化亜鉛を用いる賦活化処理に付した後焼成することを含む方法によって製造されることを特徴とする触媒である。

一般に、活性炭の製造には、賦活という吸着能を付与するための工程が必須である。この賦活を行う方法は大きく2つに分類される。

1つは、炭素質原料を各種の酸化性ガス（水蒸気、二酸化炭素、空気など）を用いて処理する方法であり、「ガス賦活法」と呼ばれる。このガス賦活法は、現在活性炭の製造において主流を占める賦活法であり、米国をはじめ世界的に広く、かつ最も多く採用されている。

もう一つは、炭素質原料を各種の脱水性の塩または酸（塩

化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、リン酸、硫酸、苛性ソーダ、苛性カリなどのアルカリ類など)を用いて処理する方法であり、「薬品賦活法」と呼ばれる。現在薬品賦活法は、特殊用途向けの活性炭の製造においてのみ採用されている。

このような賦活法の違いにより、活性炭の物性、特に活性炭の細孔分布(活性炭の細孔の半径と、ある半径を有する細孔に関する細孔容積の関係)が変化する。

例えば、最も一般的に用いられる活性炭の製造においては、賦活法として、炭素質原料を水蒸気で処理する方法が採用されている。そのような方法で製造されている活性炭(水蒸気賦活炭)は、細孔半径の大きな細孔が少ない。即ち、水蒸気賦活炭では、細孔半径が $10 \sim 100\text{ \AA}$ である細孔(このような細孔は、細孔半径 10 \AA 未満の細孔であるミクロ孔、細孔半径が 100 \AA を超える細孔であるマクロ孔に対して「トランジショナル孔」と呼ばれる)に関する細孔容積が $0.02\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.4\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下と小さい。

これに対し、炭素質原料を塩化亜鉛を用いる賦活化処理に付した後焼成することを含む方法によって製造される活性炭(塩化亜鉛賦活炭)は、他の活性炭に比して、トランジショナル孔に関する細孔容積が特異的に大きいという特徴を持っている。

本発明のカルボン酸水素添加用触媒は、この塩化亜鉛賦活

炭を担体として用い、後述する活性金属種を担持させることによって得られる。このような活性炭をカルボン酸水素添加用触媒の担体として用いることは、これまで知られていなかったことである。

塩化亜鉛賦活炭は、公知の方法によって製造することができる。塩化亜鉛賦活炭の製造方法の詳細に関しては、例えば次の2つの文献を参照することができる。

- 1) 「活性炭読本 第2版」（柳井弘編著、石崎信男著、日本国日刊工業新聞社発行（1996））、及び
- 2) 「新版 活性炭」（真田雄三ら共著、日本国講談社発行（1992））。

これらの文献に記載されているように、塩化亜鉛賦活炭は、のこくず、低灰分の泥炭、麦わら、あし、堅果およびそのカラなどの炭素質原料に、濃厚な塩化亜鉛水溶液を含浸させた後に焼成することを含む方法によって製造することができる。より具体的には、上記炭素質原料に、その0.5～4.0倍の重量の、比重1.8前後の塩化亜鉛水溶液を含浸させた後に、不活性ガス雰囲気下、550～750℃で加熱することにより焼成した後、塩酸、次いで水で洗浄し、塩化亜鉛の大半を除去する方法によって製造することができる。所望であれば、塩化亜鉛を用いる賦活処理の後、さらに水蒸気などのガス賦活処理を行ってもよい。また、不純物を除去することを目的として、後述する活性金属種を担持させる前に、上記

の活性炭を熱水で処理してもよい。

本発明においては、活性金属種を担持する前の活性炭が以下の特性 (a) ~ (d) を示すことが必要である。

(a) 全細孔容積が、 $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

(b) 細孔半径が 10 \AA 未満である細孔に関する細孔容積が、 $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

(c) 細孔半径が 10 \AA 以上 100 \AA 以下である細孔に関する細孔容積が、 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

(d) 比表面積が、 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。

本発明において担体として用いられる活性炭が、上記の特性 (c) を示す、即ち、本発明において用いられる活性炭のトランジショナル孔に関する細孔容積が大きいことにより、本発明の触媒は、広範囲に及ぶカルボン酸、特にジカルボン酸の水素添加に有利に適用することのできる触媒となる。

上記の特性 (c) を示す活性炭が、広範囲に及ぶカルボン酸、特にジカルボン酸の水素添加用触媒の担体として有効である理由は明らかではないが、水蒸気賦活炭等のガス賦活炭に比較して、トランジショナル孔に関する細孔容積が大きい（即ちトランジショナル孔をより多く有する）ために、カルボン酸および水素（ジカルボン酸を原料とする場合には、

21

ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸（反応中間体）および水素）が触媒の細孔内へ速やかに拡散し、細孔内において水素添加が効率よく進行するためと推定される。

一方、本発明の触媒に形状を維持するに足る強度を付与するためには、本発明において担体として用いられる活性炭は上記の特性（a）、（c）および（d）を有する必要がある。

本発明の触媒を、種々のカルボン酸に対して適用し得る汎用性を維持しつつ、より強度を高いものとするためには、活性金属種を担持する前の活性炭が以下の特性（e）～（h）を示すことが好ましい。

（e）全細孔容積が、 $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

（f）細孔半径が 10\AA 未満である細孔に関する細孔容積が、 $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

（g）細孔半径が 10\AA 以上 100\AA 以下である細孔に関する細孔容積が、 $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $1.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

（h）比表面積が、 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。

本発明において、活性炭の細孔容積（全細孔容積、 10\AA 未満である細孔に関する細孔容積および細孔半径が 10\AA 以上 100\AA 以下である細孔に関する細孔容積）および比表面積は、ブルナウアーエメットーテラー（Brunauer-

Emmett-Teller) (B E T) 吸着等温式を適用し、窒素吸着法によって求める。

窒素吸着法による測定の対象となる細孔は、細孔半径が約8 Åから500 Å程度のものであることが知られている。従って本発明において「細孔半径10 Å未満」とは、実際には「細孔半径約8 Å～10 Å未満」を意味する。また本発明において「全細孔容積」とは、実際には「細孔半径が約8 Å～500 Å程度である細孔に関する細孔容積」を意味する。測定装置によっては、上記の範囲外の細孔半径を有する細孔をも考慮したデータが得られる場合もあるが、実際には、細孔半径が約8 Åより小さい細孔や、細孔半径が約500 Åを超える細孔は測定の対象となっていない。

上記の特性を求めるとき、使用する測定装置によって測定値に差が生じことがある。本発明においては、上記の特性は米国マイクロメリテックス社製アサップー2400型BET多点式細孔分布測定装置を用いて測定した。

なお、本発明において用いられる活性炭の形状については特に限定はなく、粉末状のものでもよく、粉末状の活性炭に結合剤など適当な添加剤を加えて、顆粒状、円柱状、球状、ペレット状などに成形したものでもよい。

粉末状の活性炭は、本発明の触媒を用いる第一級アルコールの製造の際、攪拌混合槽を反応器として用いる場合に適している。また成形した活性炭は、本発明の触媒を用いる第一

級アルコールの製造の際、固定床反応器を用いる場合に適している。

粉末状の活性炭を用いる場合、その平均粒子径は0.5～1.00 μmであることが好ましい。

顆粒状に成形した活性炭を用いる場合、その平均粒子径は約1～5 mm程度であることが好ましい。

円柱状に成形した活性炭を用いる場合、その平均直径は約1～5 mm程度、その平均長は約5 mm～3 cm程度であることが好ましい。

球状に成形した活性炭を用いる場合、その平均直径は約1 mm～1 cm程度であることが好ましい。

ペレット状に成形した活性炭を用いる場合、その平均直径は約5 mm～1 cm程度、その平均厚さは約1 mm～1 cm程度であることが好ましい。

本発明のカルボン酸水素添加用触媒は、上記のような塩化亜鉛賦活炭に、ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持させることによって得られる。

上記活性金属種は、ルテニウムおよび錫に加えて、レニウム、モリブデン、白金、パラジウム、銀およびニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属、より好ましくはレニウム、モリブデンまたは白金、特に好ましくはレニウムを含有することが好ましい。

本発明の触媒において、ルテニウムと錫の担持量は、各々

独立に、担体の重量に対する金属としての重量の比で、0.5～5.0重量%が好ましく、より好ましくは1～1.0重量%である。ルテニウムと錫の量比は、元素比（ルテニウム：錫）で1：0.1～1：2が好ましく、より好ましくは1：0.2～1：1.3である。

上記活性金属種が、ルテニウムおよび錫に加えて、レニウム、モリブデン、パラジウム、銀およびニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属を含有する場合、それらの金属の量は、ルテニウムを1とした元素比で0.1～5が好ましく、より好ましくは各々0.2～2である。

また上記活性金属種が、ルテニウムおよび錫に加えて白金を含有する場合、白金の量は、ルテニウムを1とした元素比で0.01～5が好ましく、より好ましくは0.1～2の範囲である。

活性炭に活性金属種を担持させる方法としては、担持触媒の調製に一般的に用いられている任意の方法を用いることができ、その例としては、浸漬法、イオン交換法、含浸法などを挙げることができる。

浸漬法によって活性炭に活性金属種を担持させるとときは、活性金属種として用いる金属を含む化合物（以降「金属化合物」と称する）を、それぞれ水などの溶媒に溶解して金属化合物溶液を調製し、この溶液に活性炭を浸漬して、担体に金属化合物を担持させる。金属化合物を担持させた活性炭を乾

燥した後、還元処理に付すことにより、本発明の触媒を得ることができる。所望であれば、還元処理に付す前に、金属化合物を担持させた後乾燥させた活性炭を焼成してもよい。

金属化合物としては、触媒の調製法にもよるが、通常は硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩などの鉱酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、水酸化物、酸化物、有機金属化合物などを用いることができるが、水溶性の化合物が特に好ましい。

ルテニウムを含む金属化合物の例は、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、ルテニウムアセチルアセトナート、ルテニウムカルボニル等であり、中でも塩化ルテニウムが好ましい。

錫を含む金属化合物の例は、塩化錫（II）、錫酸ナトリウム、酢酸錫（II）等であり、中でも塩化錫および酢酸錫が好ましい。

レニウムを含む金属化合物の例は、七酸化ニレニウム(VII)、過レニウム(VII)酸(酸化レニウム(VII)の水溶液)などであり、中でも過レニウム(VII)酸が好ましい。

白金を含む金属化合物の例は、塩化白金酸、硝酸白金、白金アセチルアセトナート、塩化白金、臭化白金、シアン化白金などであり、中でも塩化白金酸が好ましい。

モリブデンを含む金属化合物の例は、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物、塩化モリブデン(II)、五塩化オキソモリブデン(V)酸アンモニウムなどであり、中でも七モリ

ブテン酸六アンモニウム四水和物が好ましい。

パラジウムを含む金属化合物の例は、塩化パラジウム(II)二水和物、硝酸パラジウム(II)、硫酸パラジウム(II)二水和物などであり、中でも硝酸パラジウム(II)が好ましい。

銀を含む金属化合物の例は、硝酸銀、過塩素酸銀などであり、中でも硝酸銀が好ましい。

ニッケルを含む金属化合物の例は、塩化ニッケル(II)六水和物、硫酸ニッケル(II)、硝酸ニッケル(II)六水和物などであり、中でも塩化ニッケル(II)六水和物が好ましい。

金属化合物溶液の濃度は特に限定されず、金属の種類によって異なるが、10～20重量%程度が好ましい。担体に金属化合物を担持させる順序については特に制限はなく、全ての金属化合物を同時に担持させてもよく、各金属化合物を個別に担持させてもよい。

金属化合物を担持させた活性炭の乾燥は、通常100℃未満の温度で、減圧下に保持するか、又は窒素、空気などの乾燥気体を流通させて行う。

乾燥させた活性炭の還元処理は、気相還元および液相還元のいずれの方法で行ってもよい。

気相還元は、上記の乾燥した活性炭（金属化合物が担持されている）を容器に仕込み、適当な温度まで昇温した後に、還元ガスを容器に充填する、または容器に還元ガスを流通さ

せることにより行うことができる。所望であれば、この還元操作を繰り返し行ってもよい。

還元ガスとしては、水素、ヒドラジン蒸気、ホルムアルデヒド等を用いることができる。また温度は、150℃～500℃が好ましい。

液相還元は、上記の乾燥した活性炭（金属化合物が担持されている）を適当な溶媒中に懸濁させ、常圧～20MPaの圧力下、室温～250℃の温度で、適当な還元剤を用いて処理することにより行うことができる。

還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウム、ジエチル亜鉛等の他、上記の気相還元に用いられる還元ガスを用いることもできる。

液相還元において用いられる溶媒に特に制限はなく、水、メタノール、エタノールなどのアルコール類、ヘキサン、ベンゼン、ナフタレンなどの炭化水素類などを用いることができる。ただし、水素化アルミニウムリチウムやジエチル亜鉛等の、水やアルコール類と反応する還元剤を用いる場合には、非水系の水酸基を持たない化合物、例えばヘキサン、ベンゼン、ナフタレンなどの炭化水素類を溶媒として用いる。

所望により行われる乾燥させた活性炭の焼成は、上記の還元処理の前に、通常100～600℃の温度で窒素、空気などを流通させながら行う。

本発明の触媒の形状については特に限定はなく、本発明に

において担体として用いられる活性炭の形状に起因する任意の形状の触媒を用いることができる。

また本発明の触媒は、本発明の触媒を用いて実施される水素添加反応の様式により、種々の形状を有するものを適宜選択して用いることが好ましい。

例えば、本発明の触媒を用いる第一級アルコールの製造において、攪拌混合槽を反応器として用いる場合には、活性炭として、平均粒子径 $0.2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは平均粒子径 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の粉末状の活性炭を用いて製造した触媒を用いることが好ましい。これは、触媒の粒子径が大きすぎると、攪拌の際に触媒粒子が徐々に破碎されることにより、目的物である第一級アルコールの収率が変動するためである。

一方、本発明の触媒を用いる第一級アルコールの製造において、固定床反応器を用いる場合には、活性炭として、粒子径 $1\text{ mm} \sim 1\text{ cm}$ 、好ましくは粒子径 $2\text{ mm} \sim 5\text{ mm}$ の顆粒状、円柱状、球状、ペレット状などに成形した活性炭を用いて製造した触媒を用いることが好ましい。これは、触媒の粒子径が小さすぎると、圧力損失が大きくなり、後述する出発物質、反応溶媒（水）、水素ガスなどの供給が困難になるためである。

以上のようにして得た触媒を用いて、カルボン酸から第一級アルコールを製造することができる。以下、その方法につ

いて説明する。

本発明においては、カルボン酸および酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の出発物質を、水および触媒の存在下で水素ガスと反応させ、該出発物質の水素添加反応を行うことを含む方法によって、第一級アルコールを製造する。

本発明の方法において出発物質として用いることができるカルボン酸の例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カブリル酸、ペラルゴン酸等の脂肪族飽和モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、メチルコハク酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 3-ジメチルコハク酸、メチルマロン酸、 α -メチルグルタル酸、 β -メチルグルタル酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、2, 4-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジメチルグルタル酸、2-エチル-2-メチルコハク酸、2, 2, 5, 5-テトラメチルヘキサン二酸、3-メチルアジピン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸；アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸等の脂肪族不飽和モノカルボン酸類；フマル酸、マレイン酸、メチルマレイソ酸、メチルフマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ムスコン酸、2-メチルムスコン酸、アセチレンジカルボン酸、1-プロピニ-1, 3-ジカルボン酸類等の脂肪族不飽和ジカルボン酸類；メタントリカルボ

ン酸、エチレントリカルボン酸などの脂肪族ポリカルボン酸類；シクロヘキサンカルボン酸、コラン酸、リトコール酸、コール酸等の脂環式モノカルボン酸；1，2-シクロヘキサンジカルボン酸、1，3-シクロヘキサンジカルボン酸、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸、3，3-テトラメチレングルタル酸等の脂環式ジカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、ジメチル安息香酸、クミン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸等が挙げられる。これらのカルボン酸は、単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。

また本発明の方法においては、カルボン酸に加え、酸無水物を出発物質として用いることができる。後述する通り、本発明の方法においては、水の存在下、好ましくは加温しながら水素添加反応を行う。このような条件下では、酸無水物は加水分解されて対応するカルボン酸となる。従って本発明の方法においては、酸無水物を対応するカルボン酸と全く同様の方法で出発物質として用いることができる。

本発明の方法において出発物質として用いることができる酸無水物の例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、アジピン酸無水物、ポリアジピン酸無水物、無水マレイイン酸、メチルマレイイン酸無水物、無水安息香酸、無水フタル酸等が挙げられる。これらの酸無水物は、単独で用いてもよく、複数を組み合わせて

31

用いてもよい。

本発明の方法においては、出発物質として、上記の酸無水物のみを用いることもでき、上記のカルボン酸と酸無水物を併用することもできる。

なお、不飽和カルボン酸（または対応する酸無水物）を出発物質として用いた場合には、本発明の触媒を用いた水素添加反応によって飽和アルコールが得られる。また芳香族カルボン酸（または対応する酸無水物）を原料に用いた場合には、本発明の触媒を用いた水素添加反応によって脂環式アルコールが得られる。

また、上記のカルボン酸および酸無水物は種々の置換基を有していてもよいが、当然ながら、置換基の種類によっては、その置換基が本発明の触媒の作用により変化を起こす場合がある。例えば、ニトロ基は還元されてアミノ基に変換される。

また、上記のカルボン酸および酸無水物は、分子内に窒素、硫黄、リン原子などを含まないものが好ましい。これは、これらの原子を含む化合物は触媒毒として作用し、本発明の触媒の活性を損なう可能性があるためである。

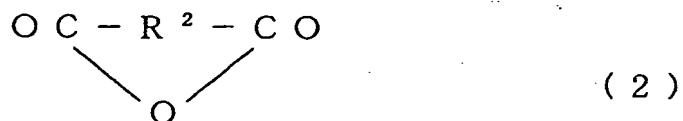
本発明の方法においては、出発物質として下記式（1）：



（式中、 R^1 は炭素数が2～20である二価の炭化水素基を

表す。)

で表されるジカルボン酸および下記式(2)：



(式中、 R^2 は炭素数が2～20である二価の炭化水素基を表す。)

で表される環状酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を用いることが好ましい。

上記式(1)で示されるジカルボン酸の例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸等を挙げることができる。上記式(2)で示される環状酸無水物の例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸等を挙げることができる。

このような出発物質の多くは市販されており、比較的容易に入手することができるが、種々の化合物を製造する際に生じる、カルボン酸や酸無水物を多く含む廃棄物をそのまま、または適宜処理した後、出発物質として用いることもできる。

例えば、ナイロンなどの原料として有用なアジピン酸は、シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノールよりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を、酸化剤(主に硝酸)を用いる酸化反応に付すことにより製造されているが、この酸化反応の際、相当量のコハク酸やグルタル酸が副生する。目

的物であるアジピン酸の大半は、この酸化反応によって得られた反応混合物から晶析によって回収される。この晶析の際に得られる母液には、回収されなかったアジピン酸の他、副生したコハク酸やグルタル酸が含まれているが、通常は廃棄物として処理されている。

この母液に由来する、コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸を含むジカルボン酸混合物は、本発明の方法において出発物質として用いることができる。

本発明の方法においては、上記の母液をそのままジカルボン酸混合物として用いることもできるが、この場合には、母液中に残存する酸化剤（主に硝酸）などの影響により、触媒の活性が低下する結果、目的物であるジオールの収率が低下することがあるので、上記の母液は、硝酸などの酸化剤を除去するなど、適宜処理した後に、ジカルボン酸混合物として用いることが好ましい。

本発明の方法において用いられる触媒は、広範囲に及ぶカルボン酸の水素添加に適用することができるので、上記のジカルボン酸混合物を出発物質として用いると、この混合物に含まれるコハク酸、グルタル酸およびアジピン酸はそれぞれ1, 4-ブantanジオール、1, 5-ペンタンジオールおよび1, 6-ヘキサンジオールに変換される。これらは、所望であれば通常の方法、例えば蒸留によって分離・精製することができる。

1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオールおよび1, 6-ヘキサンジオールは、いずれも種々の樹脂原料などとして用いられる、工業的に極めて有用な化合物である。従って、上記のジカルボン酸混合物は、これらの有用な化合物の原料となるので、本発明の方法における出発物質として特に好ましい。

以上から明らかなように、本発明の方法を用いると、アジピン酸の製造の際に生じる廃棄物（シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノールよりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を酸化反応に付すことによって得られる反応混合物に由来）を原料として、工業的に有用な化合物である1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオールおよび1, 6-ヘキサンジオールを同時に製造することができる上、上記の廃棄物の量を減らすことができるので、極めて有用である。

本発明の方法においては、以上のような出発物質を、水および上記の触媒の存在下で水素ガスと反応させ、該出発物質の水素添加反応を行う。

通常、水は液体状態のものを溶媒として用いるが、上記の水素添加反応を気相反応によって行う場合にはその限りではない。

また、液体状態の水を溶媒として用いる場合、他の溶媒を併用することもできる。この溶媒は、水溶性であっても、非水溶性であってもよい。またこの溶媒としては、本発明の触

媒の作用によって還元されることのないものが好ましい。

本発明の方法において水と併用することのできる溶媒として好ましいものの例としては、メタノール、エタノールなどのアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル、ヘキサン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素などを挙げることができる。

水を使用しないと、特にカルボン酸を出発物質として用いる場合、水素添加反応が極めて進行しにくくなるので好ましくない。この理由は明らかではないが、以下のようなことが予想される。

溶媒に溶解しない触媒を用いる水素添加反応は、通常出発物質と水素ガスが触媒の表面に吸着した後、触媒の表面で起こるとされている。これに対し、水を使用しない場合、出発物質（特にカルボン酸）が触媒の表面に過度に強く吸着するため、水素ガスが触媒の表面に接近できなくなり、触媒の表面での反応が起こらなくなる。

また水を使用しないと、特にカルボン酸を出発物質として用いる場合、触媒の劣化が早くなるので好ましくない。

更に、ジカルボン酸を出発物質として用いる場合、水を使用しないと、目的物である第一級アルコールの収率が低下する。これは、水を使用しないと、反応中間体であるヒドロキシカルボン酸からラクトンが生成し、そのラクトンから環状エーテルが副生することによる。

水の使用量は特に限定されないが、水素添加反応を行う温度において、出発物質の全量を溶解させるに足る量の水を用いることが好ましい。通常、出発物質 1 重量部に対し 0.5 ~ 100 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部の水を用いる。

本発明の方法において、触媒の使用量は特に限定されないが、好ましくは、出発物質であるカルボン酸または酸無水物の重量に対し 0.1 ~ 50 重量%、より好ましくは 1 ~ 30 重量% である。

上記の水素添加反応は、100 ~ 300 °C、より好ましくは 130 ~ 250 °C の温度で行うことが好ましい。また上記の水素添加反応は、1 ~ 25 MPa、より好ましくは 5 ~ 20 MPa、さらに好ましくは 10 ~ 20 MPa の水素圧で行なうことが好ましい。

反応条件や出発物質の種類などを適切に選択することにより、水素添加反応は、液相反応で行なうことも、気相反応で行なうこともできるが、通常は液相反応で行なう。またこの水素添加反応は連続的に行ってもよく、回分（バッチ）式で行ってもよい。

また本発明の方法において、反応器は特に限定されず、種々のものを用いることができる。例えば、攪拌混合槽を反応器として用いて液相懸濁反応を行ってもよく、固定床反応器を用いて固定床流通反応を行ってもよい。

本発明の方法において、出発物質の転化率は高い方がよく、

好ましくは90%以上、より好ましくは97%以上である。本発明の方法において得られた反応混合物中に未変化の（または酸無水物から生じた）カルボン酸が多く含まれていると、そのカルボン酸が目的物である第一級アルコールと反応してエステルとなってしまい、第一級アルコールの収率が低下する場合があるので好ましくない。

ただし、実質的に全てのカルボン酸が水素添加されて第一級アルコールとなった後、長時間にわたって水素添加反応を継続すると、上記した第一級アルコールの過水素分解によつて第一級アルコールの収率が低下する場合がある。

このようなことを考慮し、目的物である第一級アルコールの収率が最高となるよう、水素添加反応の条件を適切に選択することが好ましい。

本発明の方法において、反応時間は特に限定されず、原料である（または原料の酸無水物から生じた）カルボン酸のほとんどが転化し、目的物である第一級アルコールの収率が最高となるよう適切に選択することができる。そのような反応時間は反応条件（温度や水素圧力）によって異なるが、通常1～50時間である。水素添加を上記した好ましい条件下、即ち温度130～250℃、水素圧力10～20MPaの条件下で行う場合、反応時間は通常3～20時間である。

なお反応時間が長すぎると、反応温度によっては、生成した第一級アルコール（目的物）が過水素分解されてアルカン

となってしまい、第一級アルコールの収率が低下する場合があるので好ましくない。

なお反応時間の最適化は、定期的に水素添加によって得られた反応混合物の一部を取って分析し、第一級アルコールの収率を求めることを繰り返し、第一級アルコールの収率が最高となる反応時間を求めることによって行うことができる。

本発明の方法で第一級アルコールを製造する場合、使用した原料や反応条件にもよるが、種々副生物が生じることがある。例えば、出発物質としてモノカルボン酸（または対応する環状酸無水物）を用いた場合には、次のような副生物が生じる可能性がある。

- ・目的物である第一級アルコールが過水素分解されて生じるアルカン（目的物と炭素数が同じ）、及び
- ・出発物質である（または出発物質である酸無水物から生じる）カルボン酸の脱炭酸反応によって生じるアルカン（目的物より炭素数が少ない）。

また出発物質としてジカルボン酸（または対応する環状酸無水物）を用いた場合には、上記のアルカンに加え、次のような副生物が生じる可能性がある。

- ・ヒドロキシカルボン酸（ジカルボン酸の2つのカルボキシル基のうち一方のみ還元されたもの）、
- ・ラクトン（上記ヒドロキシカルボン酸の脱水・環化反応により生じたもの）、

- ・環状エーテル（上記ラクトンが還元されたもの、または目的物であるジオールの脱水・環化反応により生じたもの）、及び
- ・一価アルコール（目的物であるジオールが部分過水素分解されて生じたもの）。

これらの副生物は、公知の方法、例えば蒸留、分別再結晶、クロマトグラフィーなどにより容易に除去することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例、比較例および参考例によって本発明をさらに具体的に説明するが、これは本発明の範囲を限定するものではない。

以下の実施例、比較例および参考例において、種々の測定および解析は下記のようにして行った。

(1) 活性炭の細孔分布および比表面積

米国マイクロメリテックス社製アサップ-2400型BET多点式細孔分布測定装置を用いて、窒素吸着法により、全細孔容量、細孔半径が10Å未満である細孔に関する細孔容積、細孔半径が10Å以上100Å以下である細孔に関する細孔容積および比表面積を測定した。

細孔容積を計算するためのデータ処理は、Barrett-Joyner-Halenda法(BJH法)によって行った。BJH法の詳細については、触媒講座第3巻(基礎編3)・固体触媒のキャラクタリゼーション(触媒学会編、日本国講談社発行(1985))に記載されている。

(2) 出発物質の転化率

出発物質の水素添加反応によって得られた反応混合物を蒸留水で希釈し、その際、得られる希釈液の重量が、用いた出発物質の重量の約10倍となるようにした。得られた希釈液

41

に、ピメリン酸を内部標準物質として添加し（試料1重量部に対し約0.1重量部を精秤して添加）、試料溶液とした。

この試料溶液を、下記の条件下で高速液体クロマトグラフィー（HPLC）に付し、得られた分析値から転化率を算出した。

・ HPLC の条件

装置：日本国島津製作所製 LC-6A 型高速液体クロマトグラフ

カラム：日本国島津製作所製 SCR-101H

移動相：過塩素酸水溶液（pH 2.3）

流速：0.8 ml / min.

検出：示差屈折率検出器

（3）第一級アルコールの収率

水素添加反応によって得られた反応混合物を第一級アルコールの濃度が約1重量%となるよう適宜ジオキサンで希釀した後、ジエチレングリコールジエチルエーテルを内部標準物質として濃度が約1重量%となるよう添加し、試料溶液とした。

この試料溶液を、下記の条件下でガスクロマトグラフィー（GC）に付し、得られた分析値から収率を算出した。

42

・ G C の 条 件

カラム：米国 J & W Scientific 社製 DB-WAX
(カラム長 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm)

装置：日本国島津製作所製 GC-14B 型ガスクロマトグラフ

キャリアーガス：ヘリウム

検出：水素炎イオン化検出器 (FID)

参考例 1 (ジカルボン酸混合物の調製)

60重量%硝酸 1670 g に、銅(金属) 8.35 g および五酸化バナジウム 1.20 g を加えて溶解し、得られた溶液を、攪拌器、滴下漏斗、冷却管、温度計を取り付けたガラスフラスコに入れた。この溶液に、水冷下、シクロヘキサンノール(市販品を蒸留により精製したもの) 250 g を2時間かけて添加した。この際、ガラスフラスコ内の溶液の温度が 80°C 以下に保たれるようにした。シクロヘキサンノールの添加が終了した後、80°Cで1時間攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却し、析出した粗アジピン酸を濾過により母液と分離した。

得られた粗アジピン酸を 90°C のイオン交換水 450 g に溶解し、得られた水溶液をゆっくり室温まで冷却した。析出したアジピン酸を濾過により母液と分離した。

以上のアジピン酸合成操作を更に5回繰り返し、計6回のアジピン酸合成操作により得られた母液を全て合わせ、合わせた母液のうち500gを常圧下、約120℃で加熱することにより、水と大部分の硝酸を留去し、残留物を得た。

得られた残留物を、残留物の2倍の重量のイオン交換水に溶解して、水分含有量67重量%の水溶液を得、得られた水溶液にスチレン系陽イオン交換樹脂アンバーライトIR-120B（日本国オルガノ株式会社製。陽イオン交換基としてスルホン酸基を有する。）100gを加え、室温下で2時間緩く攪拌した後、濾過によりアンバーライトIR-120Bを除去した。この操作により、上記水溶液中の銅およびバナジウムが実質的に全て除去された。

その後、上記水溶液を 120℃で 1 時間、次いで 170℃で 15 分間加熱して水を留去し、残留物を得た。この残留物を上記の条件下 HPLC で分析した結果、この残留物はコハク酸 23 重量%、グルタル酸 60 重量%、アジピン酸 17 重量% を含むジカルボン酸混合物であることがわかった。

以上のようにして得たジカルボン酸混合物を、後述する水素添加反応の出発物質として用いた。

実施例 1

＜触媒の調製＞

100 ml のナス型フラスコにイオン交換水 2.00 g を

44

入れ、これに塩化ルテニウム三水和物 0.39 g および塩化錫 (II) 二水和物 0.20 g を加えて溶解し、得られた溶液に活性炭（日本国二村化学工業（株）製、グレード名「太閤 SGP」）3.00 g を加え、室温で 15 時間静置した。

その後、エバポレーターを用いて 70 °C、2.7 kPa で水を留去し、得られた残留物を窒素雰囲気下、150 °C で 2 時間焼成処理し、次いで水素雰囲気下、450 °C で 2 時間還元処理した。その後窒素雰囲気下で室温まで冷却した後、酸素／窒素混合ガス（0.1 体積 % 酸素）雰囲気下で 2 時間静置した。

以上 の方法により、5.0 重量 % のルテニウムおよび 3.5 重量 % の錫が活性炭に担持されてなる触媒（担持金属量はいずれも活性炭の重量に対する値である。以降も同様。）を得た。以降、この触媒を「Ru-Sn触媒」と称する。

上記の活性炭「太閤 SGP」は、次の表に示すような細孔分布および比表面積を有する。

全細孔容量：	2.02 cm ³ / g
細孔半径が 10 Å 未満である細孔に関する細孔容積：	0.52 cm ³ / g
細孔半径が 10 Å 以上 100 Å 以下である細孔に関する細孔容積：	1.02 cm ³ / g
比表面積：	1786 m ² / g

一方、上記活性炭の細孔分布および比表面積を、イタリア

国カルロエルバ社製 BET 多点式細孔分布測定装置ソフトマチック 1800 を用いて窒素吸着法により測定したところ、次の表に示すような結果が得られた。

全細孔容量：	1. 08 cm ³ / g
細孔半径が 10 Å 未満である細孔に関する細孔容積：	0. 05 cm ³ / g
細孔半径が 10 Å 以上 100 Å 以下である細孔に関する細孔容量：	0. 75 cm ³ / g
比表面積：	1050 m ² / g

このとき細孔容積を計算するためのデータ処理は、Cranston-Inkley 法 (CI 法) によって行った。CI 法の詳細については、Advance in Catalysis, 9, 143 (R. W. Cranston および F. A. Inkley 著、Academic Press 発行 (1957)) に記載されている。

のことから明らかなように、活性炭の細孔分布および比表面積の測定値は、測定装置により大きく異なる場合がある。

<ジカルボン酸混合物の水素添加反応>

容量 30 ml のオートクレーブに、イオン交換水 5 g、参考例 1 で得たジカルボン酸混合物 2.1 g および上記 Ru-Sn 触媒 0.15 g を仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を 2.0 MPa 压入し、180 °C まで昇温した。温度が 180 °C に達した時点で

更に水素を圧入して 15 MPa とし、この温度及び水素圧で 10 時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水 1 ml で 5 回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下 HPLC および GC で分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸の転化率はそれぞれ 87%、87%、90% であり、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールの収率はそれぞれ 43%、69%、50% であった。

実施例 2

＜触媒の調製＞

100 ml のナス型フラスコにイオン交換水 2.00 g を入れ、これに塩化ルテニウム三水和物 0.39 g、塩化錫(II) 二水和物 0.20 g および七酸化ニレニウム 0.22 g を加えて溶解し、得られた溶液に、実施例 1 で用いたものと同じ活性炭 3.00 g を加え、室温で 15 時間静置した。

その後、エバポレーターを用いて 70°C、2.7 kPa で水を留去し、得られた残留物を窒素雰囲気下、150°C で 2 時間焼成処理し、次いで水素雰囲気下、450°C で 2 時間還

元処理した。その後窒素雰囲気下で室温まで冷却した後、酸素／窒素混合ガス（0.1体積%酸素）雰囲気下で2時間静置した。

以上 の方法により、5.0重量%のルテニウム、3.5重量%の錫および5.6重量%のレニウムが活性炭に担持されてなる触媒を得た。以降、この触媒を「Ru-Sn-Re触媒」と称する。

＜ジカルボン酸混合物の水素添加反応＞

触媒として上記Ru-Sn-Re触媒を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、反応混合物を得た。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸の転化率はそれぞれ93%、93%、97%であり、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールの収率はそれぞれ53%、78%、60%であった。

実施例3

＜触媒の調製＞

100mlのナス型フラスコに5N塩酸3.36mlを入れ、これに塩化白金酸六水和物0.48g、塩化ルテニウム三水和物0.84gおよび塩化錫(II)二水和物0.51g

を加えて溶解し、得られた溶液に、実施例1で用いたものと同じ活性炭3.00gを加え、室温で15時間静置した。

その後、エバポレーターを用いて70°C、2.7kPaで水を留去し、得られた残留物を窒素雰囲気下、150°Cで2時間焼成処理し、次いで水素雰囲気下、450°Cで2時間還元処理した。その後窒素雰囲気下で室温まで冷却した後、酸素／窒素混合ガス(0.1体積%酸素)雰囲気下で2時間静置した。

以上の方針により、6.1重量%のルテニウム、5.0重量%の錫および3.4重量%の白金が活性炭に担持されてなる触媒を得た。以降、この触媒を「Ru-Sn-Pt触媒」と称する。

<ジカルボン酸混合物の水素添加反応>

触媒として上記Ru-Sn-Pt触媒を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、反応混合物を得た。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸の転化率はそれぞれ94%、94%、97%であり、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールの収率はそれぞれ50%、76%、61%であった。

実施例 4

＜触媒の調製＞

七酸化ニルニウムに代えて七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 0.08 g を用いた以外は実施例 2 と同様の操作を行い、5.0 重量% のルテニウム、3.5 重量% の錫および 1.5 重量% のモリブデンが活性炭に担持されてなる触媒を得た。以降、この触媒を「Ru-Sn-Mo触媒」と称する。

＜ジカルボン酸混合物の水素添加反応＞

触媒として上記 Ru-Sn-Mo 触媒を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、反応混合物を得た。

得られた反応混合物を、上記の条件下 HPLC および GC で分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸の転化率はそれぞれ 91%、92%、95% であり、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールの収率はそれぞれ 57%、76%、58% であった。

実施例 5

＜触媒の調製＞

100 ml のナス型フラスコにイオン交換水 2.06 g を入れ、これに塩化ルテニウム三水和物 0.39 g、塩化錫 (II) 二水和物 0.20 g および硝酸パラジウム 0.10 g

を加えて溶解し、得られた溶液に、実施例1で用いたものと同じ活性炭3.00gを加え、室温で15時間静置した。

その後、エバポレーターを用いて70℃、2.7kPaで水を留去し、得られた残留物を窒素雰囲気下、150℃で30分間焼成処理し、次いで水素雰囲気下、500℃で2時間還元処理した。その後窒素雰囲気下で室温まで冷却した後、酸素／窒素混合ガス(0.1体積%酸素)雰囲気下で2時間静置した。

以上 の方法により、5.0重量%のルテニウム、3.5重量%の錫および3.2重量%のパラジウムが活性炭に担持されてなる触媒を得た。以降、この触媒を「Ru-Sn-Pd触媒」と称する。

<コハク酸の水素添加反応>

容量50mlのオートクレーブに、イオン交換水5g、コハク酸2.10gおよび上記Ru-Sn-Pd触媒0.30gを仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を2.0MPa圧入し、180℃まで昇温した。温度が180℃に達した時点で更に水素を圧入して15MPaとし、この温度及び水素圧で5時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水1

m l で 5 回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下 H P L C および G C で分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、コハク酸の転化率は 9 7 % であり、1, 4-ブタンジオールの収率は 5 3 % であった。

実施例 6

＜触媒の調製＞

1 0 0 m l のナス型フラスコにイオン交換水 2. 0 0 g を入れ、これに塩化ルテニウム三水和物 0. 3 9 g、塩化錫(II) 二水和物 0. 1 0 g および硝酸銀 0. 0 8 g を加えて溶解し、得られた溶液に、実施例 1 で用いたものと同じ活性炭 3. 0 0 g を加え、室温で 1 5 時間静置した。

その後、エバポレーターを用いて 7 0 ℃、2. 7 k P a で水を留去し、得られた残留物を窒素雰囲気下、1 5 0 ℃ で 30 分間焼成処理し、次いで水素雰囲気下、5 0 0 ℃ で 2 時間還元処理した。その後窒素雰囲気下で室温まで冷却した後、酸素／窒素混合ガス (0. 1 体積% 酸素) 雰囲気下で 2 時間静置した。

以上 の方法により、5. 0 重量% のルテニウム、1. 8 重量% の錫および 1. 6 重量% の銀が活性炭に担持されてなる触媒を得た。以降、この触媒を「R u - S n - A g 触媒」と

称する。

<コハク酸の水素添加反応>

R u - S n - P d 触媒の代わりに上記 R u - S n - A g 触媒を用いる以外は実施例 5 と同様の操作を行い、反応混合物を得た。

得られた反応混合物を、上記の条件下 H P L C および G C で分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、コハク酸の転化率は 9 3 % であり、1, 4-ブタンジオールの収率は 6 8 % であった。

実施例 7

<触媒の調製>

1 0 0 m l のナス型フラスコにイオン交換水 1. 9 4 g を入れ、これに塩化ルテニウム三水和物 0. 3 9 g 、塩化錫(II) 二水和物 0. 2 0 g および硝酸ニッケル 0. 2 6 g を加えて溶解し、得られた溶液に、実施例 1 で用いたものと同じ活性炭 3. 0 0 g を加え、室温で 1 5 時間静置した。

その後、エバポレーターを用いて 7 0 °C 、 2. 7 k P a で水を留去し、得られた残留物を窒素雰囲気下、1 5 0 °C で 3 0 分間焼成処理し、次いで水素雰囲気下、5 0 0 °C で 2 時間還元処理した。その後窒素雰囲気下で室温まで冷却した後、酸素 / 窒素混合ガス (0. 1 体積 % 酸素) 雰囲気下で 2 時間静置した。

以上 の方法により、5.0重量%のルテニウム、3.5重量%の錫および1.7重量%のニッケルが活性炭に担持されてなる触媒を得た。以降、この触媒を「Ru-Sn-Ni触媒」と称する。

<コハク酸の水素添加反応>

Ru-Sn-Pd触媒の代わりに上記Ru-Sn-Ni触媒触媒を用いる以外は実施例5と同様の操作を行い、反応混合物を得た。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、コハク酸の転化率は92%であり、1,4-ブタンジオールの収率は58%であった。

比較例1

<触媒の調製>

特開平10-71332号公報の記載に準じた方法で触媒を調製した。

即ち、石炭系活性炭（日本国三菱化学製、グレード名「ダイアホープCX-2」）20gに、30%硝酸50gを加え、95°Cで3時間処理した後、濾過により回収し、蒸留水400mlで5回洗浄し、80°C、約2mmHgの条件下で12時間乾燥することにより、硝酸処理担体を得た。

54

この硝酸処理担体を用いた以外は実施例2と同様の操作を行い、5.0重量%のルテニウム、3.5重量%の錫および5.6重量%のレニウムが活性炭に担持されてなる触媒を得た。以降、この触媒を「比較触媒1」と称する。

上記の活性炭「ダイアホープCX-2」は、次の表に示すような細孔分布および比表面積を有していた。

全細孔容量：	1.07 cm ³ /g
細孔半径が10Å未満である細孔に関する細孔容積：	0.57 cm ³ /g
細孔半径が10Å以上100Å以下である細孔に関する細孔容積：	0.44 cm ³ /g
比表面積：	1615 m ² /g

一方、上記の硝酸処理担体は次の表に示すような細孔分布および比表面積を有していた。

全細孔容量：	0.89 cm ³ /g
細孔半径が10Å未満である細孔に関する細孔容積：	0.45 cm ³ /g
細孔半径が10Å以上100Å以下である細孔に関する細孔容積：	0.38 cm ³ /g
比表面積：	1332 m ² /g

以上から明らかなように、上記の活性炭「ダイアホープCX-2」および硝酸処理担体はいずれも、細孔半径が10Å以上100Å以下である細孔に関する細孔容積が本発明の

範囲から外れている。即ち、本発明において用いられる活性炭に比べ、トランジショナル孔に関する細孔容量が小さい。

<ジカルボン酸混合物の水素添加反応>

触媒として上記比較触媒1を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、反応混合物を得た。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果コハク酸、グルタル酸、アジピン酸の転化率は、それぞれ70%、78%、64%であり、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールの収率はそれぞれ37%、53%、43%であった。

比較例2

<触媒の調製>

特開平10-71332号公報および特開平10-175879号公報の記載に準じた方法で触媒を調製した。

即ち、硝酸の濃度を50重量%とする以外は比較例1と実施例1と同様の操作を行い、硝酸処理担体を得た。

この硝酸処理担体を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、5.0重量%のルテニウムおよび3.5重量%の錫が活性炭に担持されてなる触媒を得た。以降、この触媒を「比較触媒2」と称する。

上記の硝酸処理担体は次の表に示すような細孔分布および比表面積を有していた。

全細孔容量：	0.61 cm ³ / g
細孔半径が10Å未満である細孔に関する細孔容積：	0.35 cm ³ / g
細孔半径が10Å以上100Å以下である細孔に関する細孔容量：	0.23 cm ³ / g
比表面積：	937 m ² / g

以上から明らかなように、上記の硝酸処理担体は、細孔半径が10Å以上100Å以下である細孔に関する細孔容量が本発明の範囲から外れている。即ち、本発明において用いられる活性炭に比べ、トランジショナル孔に関する細孔容量が小さい。

<ジカルボン酸混合物の水素添加反応>

触媒として上記比較触媒2を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、反応混合物を得た。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果コハク酸、グルタル酸、アジピン酸の転化率はそれぞれ69%、73%、72%であり、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールの収率はそれぞれ21%、40%、36%であった。

比較例 3

<触媒の調製>

特開平10-71332号公報および特開平11-60523号公報の記載に準じた方法で触媒を調製した。

比較例2で得たものと同じ硝酸処理担体を用いた以外は実施例3と同様の操作を行い、6.1重量%のルテニウム、5.0重量%の錫および3.4重量%の白金が活性炭に担持されてなる触媒を得た。以降、この触媒を「比較触媒3」と称する。

<コハク酸の水素添加反応>

容量50mlのオートクレーブに、イオン交換水5g、コハク酸2.10gおよび上記比較触媒30.30gを仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を2.0MPa圧入し、180℃まで昇温した。温度が180℃に達した時点で更に水素を圧入して15MPaとし、この温度及び水素圧で5時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水1mlで5回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求

めた。その結果、コハク酸の転化率は97%であり、1,4-ブタンジオールの収率は47%であった。

実施例8

<コハク酸の水素添加反応>

容量50mlのオートクレーブに、イオン交換水5g、コハク酸2.10gおよび実施例2で調製したものと同じRu-Sn-Re触媒0.30gを仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を2.0MPa圧入し、180℃まで昇温した。温度が180℃に達した時点で更に水素を圧入して15MPaとし、この温度及び水素圧で5時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水1mlで5回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、コハク酸の転化率は98%であり、1,4-ブタンジオールの収率は80%であった。

実施例9

<グルタル酸の水素添加反応>

容量 3.0 ml のオートクレーブに、イオン交換水 5 g、グルタル酸 2.10 g および実施例 2 で調製したものと同じ Ru-Sn-Re 触媒 0.30 g を仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を 2.0 MPa 压入し、240°C まで昇温した。温度が 240°C に達した時点で更に水素を圧入して 9.8 MPa とし、この温度及び水素圧で 3.5 時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水 1 ml で 5 回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下 HPLC および GC で分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、グルタル酸の転化率は 100% であり、1,5-ペンタンジオールの収率は 99% であった。

実施例 10

<アジピン酸の水素添加反応>

容量 3.0 ml のオートクレーブに、イオン交換水 5 g、アジピン酸 2.10 g および実施例 2 で調製したものと同じ Ru-Sn-Re 触媒 0.30 g を仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を 2.0 MPa 压入し、240°C まで昇温した。温度が 240°C に達

60

した時点で更に水素を圧入して9.8 MPaとし、この温度及び水素圧で3.5時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水1mLで5回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、アジピン酸の転化率は100%であり、1,6-ヘキサンジオールの収率は96%であった。

実施例 11

<ステアリン酸の水素添加反応>

容量50mLのオートクレーブに、イオン交換水10g、ステアリン酸2.00gおよび実施例2で調製したものと同じRu-Sn-Re触媒0.50gを仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を2.0MPa圧入し、250℃まで昇温した。温度が250℃に達した時点で更に水素を圧入して10MPaとし、この温度及び水素圧で3.5時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水1mLで5回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合

物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、ステアリン酸の転化率は78%であり、ステアリルアルコールの収率は74%であった。

実施例12

<マレイン酸の水素添加反応>

容量50m lのオートクレーブに、イオン交換水7g、マレイン酸3.00gおよび実施例2で調製したものと同じRu-Sn-Re触媒0.50gを仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を2.0MPa圧入し、180℃まで昇温した。温度が180℃に達した時点で更に水素を圧入して15MPaとし、この温度及び水素圧で14時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水1m lで5回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、マレイン酸の転化率は100%であり、1,4-ブタンジオールの収率は75%であった。

実施例 1 3

<1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の水素添加反応>

容量 5.0 ml のオートクレーブに、イオン交換水 7 g、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸 2.10 g および実施例 2 で調製したものと同じ Ru-Sn-Re 触媒 0.30 g を仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を 2.0 MPa 压入し、230°C まで昇温した。温度が 230°C に達した時点で更に水素を圧入して 9 MPa とし、この温度及び水素圧で 3.5 時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水 1 ml で 5 回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下 HPLC および GC で分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸の転化率は 98% であり、1, 4-シクロヘキサンジメタノールの収率は 75% であった。

実施例 1 4

<テレフタル酸の水素添加反応>

容量 5.0 ml のオートクレーブに、イオン交換水 1.5 g、

63

テレフタル酸 2.5 g および実施例 2 で調製したものと同じ Ru-Sn-Re 触媒 0.50 g を仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を 2.0 MPa 压入し、250°C まで昇温した。温度が 250°C に達した時点で更に水素を圧入して 15 MPa とし、この温度及び水素圧で 5 時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水 1 ml で 5 回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下 HPLC および GC で分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、テレフタル酸の転化率は 97% であり、1,4-シクロヘキサンジメタノールの収率は 42% であった。

実施例 15

<3-オキソ酪酸の水素添加反応>

容量 50 ml のオートクレーブに、イオン交換水 5 g、3-オキソ酪酸 2.10 g および実施例 2 で調製したものと同じ Ru-Sn-Re 触媒 0.30 g を仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を 2.0 MPa 压入し、230°C まで昇温した。温度が 230°C に達した時点で更に水素を圧入して 15 MPa とし、この温度

及び水素圧で7時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水1mlで5回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、3-オキソ酪酸の転化率は97%であり、1, 3-ブタンジオールの収率は7.8%であった。

実施例16

<無水マレイン酸の水素添加反応>

容量50mlのオートクレーブに、イオン交換水5g、無水マレイン酸2.10gおよび実施例2で調製したものと同じRu-Sn-Re触媒0.30gを仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を2.0MPa圧入し、180℃まで昇温した。温度が180℃に達した時点で更に水素を圧入して18MPaとし、この温度及び水素圧で7時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水1mlで5回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、無水マレイン酸の転化率は100%であり、1,4-ブタンジオールの収率は87%であった。

実施例 17

<コハク酸の水素添加反応>

容量50mlのオートクレーブに、イオン交換水5g、コハク酸2.10gおよび実施例3で調製したものと同じRu-Sn-Pt触媒0.30gを仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を2.0MPa圧入し、180℃まで昇温した。温度が180℃に達した時点で更に水素を圧入して15MPaとし、この温度及び水素圧で6時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水1mlで5回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、コハク酸の転化率は98%であり、1,4-ブタンジオールの収率は88%であった。

実施例 1 8

<グルタル酸の水素添加反応>

容量 5 0 m l のオートクレーブに、イオン交換水 5 g 、グルタル酸 2 . 1 0 g および実施例 3 で調製したものと同じ R u - S n - P t 触媒 0 . 3 0 g を仕込み、室温下オートクレーブ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を 2 . 0 M P a 压入し、 2 4 0 ℃ まで昇温した。温度が 2 4 0 ℃ に達した時点で更に水素を圧入して 9 . 8 M P a とし、この温度及び水素圧で 3 . 5 時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水 1 m l で 5 回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下 H P L C および G C で分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、グルタル酸の転化率は 1 0 0 % であり、 1 , 5 - ペンタンジオールの収率は 9 2 % であった。

実施例 1 9

<アジピン酸の水素添加反応>

容量 5 0 m l のオートクレーブに、イオン交換水 5 g 、アジピン酸 2 . 1 0 g および実施例 3 で調製したものと同じ R u - S n - P t 触媒 0 . 3 0 g を仕込み、室温下オートクレ

67

ープ内を窒素置換した後、オートクレーブ内に水素を2.0 MPa圧入し、240℃まで昇温した。温度が240℃に達した時点で更に水素を圧入して9.8MPaとし、この温度及び水素圧で3.5時間水素添加反応を行った。

反応終了後、オートクレーブの内容物をデカンテーションにより上清と触媒に分離し、得られた触媒をイオン交換水1mlで5回洗浄し、得られた洗液を上清と合わせ、反応混合物とした。

得られた反応混合物を、上記の条件下HPLCおよびGCで分析し、出発物質の転化率と第一級アルコールの収率を求めた。その結果、アジピン酸の転化率は100%であり、1,6-ヘキサンジオールの収率は90%であった。

産業上の利用可能性

本発明の触媒を用いると、カルボン酸や酸無水物を、エステルに変換することなくそのまま水素添加し、第一級アルコールを効率よく製造することができる上、広範囲にわたる種々のカルボン酸の水素添加に適用することができるので、工業的に極めて有利である。また本発明の方法においては、種々の化合物を製造する際に生じる、カルボン酸や酸無水物を多く含む廃棄物をそのまま、または適宜処理した後出発物質として用い、工業的に有用な化合物である第一級アルコールを製造することができるので、極めて有用である。例えば、アジピン酸を製造するための酸化反応によって得られる反応混合物に由来する、コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸を含むジカルボン酸混合物を出発物質として用い、工業的に極めて有用な化合物である1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオールおよび1, 6-ヘキサンジオールを同時に製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、該活性炭が炭素質原料を塩化亜鉛を用いる賦活化処理に付した後焼成することを含む方法によって製造されることを特徴とする、カルボン酸水素添加用触媒。
2. 該活性金属種が、レニウム、モリブデン、白金、パラジウム、銀およびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を更に含有することを特徴とする、請求項1に記載の触媒。
3. ルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、該活性金属種を担持する前の該活性炭が以下の特性 (a) ~ (d) を示すことを特徴とする、カルボン酸水素添加用触媒。
 - (a) 全細孔容積が、1.2 cm³/g以上3.0 cm³/g以下である。
 - (b) 細孔半径が10 Å未満である細孔に関する細孔容積が、0.03 cm³/g以上0.8 cm³/g以下である。
 - (c) 細孔半径が10 Å以上100 Å以下である細孔に関する細孔容積が、0.5 cm³/g以上2.0 cm³/g以下である。

(d) 比表面積が、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2,000\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。

4. 該活性金属種が、レニウム、モリブデン、白金、パラジウム、銀およびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を更に含有することを特徴とする、請求項3に記載の触媒。

5. カルボン酸および酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の出発物質を、水および触媒の存在下で水素ガスと反応させ、該出発物質の水素添加反応を行うことを含む、第一級アルコールの製造方法であって、該触媒がルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、該活性炭が炭素質原料を塩化亜鉛を用いる賦活化処理に付した後焼成することを含む方法によって製造されることを特徴とする方法。

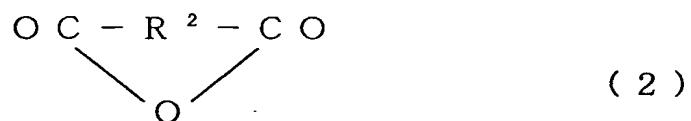
6. 該活性金属種が、レニウム、モリブデン、白金、パラジウム、銀およびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を更に含有することを特徴とする、請求項5に記載の方法。

7. 該出発物質が、下記式(1)：



(式中、 R^1 は炭素数が2～20である二価の炭化水素基を表す。)

で表されるジカルボン酸および下記式(2)：



(式中、 R^2 は炭素数が2～20である二価の炭化水素基を表す。)

で表される環状酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする、請求項5または6に記載の方法。

8. 該出発物質が、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸およびテレフタル酸、無水コハク酸および無水マレイン酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする、請求項5～7のいずれかに記載の方法。

9. 該出発物質が、コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸を含むジカルボン酸混合物であることを特徴とする、請求項

5～8のいずれかに記載の方法。

10. 該ジカルボン酸混合物が、シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノールよりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を酸化反応に付すことによって得られる反応混合物に由来することを特徴とする、請求項9に記載の方法。

11. 該水素添加反応を、温度100℃～300℃、水素圧力1MPa～25MPaの条件下で行うことの特徴とする、請求項5～10のいずれかに記載の方法。

12. カルボン酸および酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の出発物質を、水および触媒の存在下で水素ガスと反応させ、該出発物質の水素添加反応を行うことを含む、第一級アルコールの製造方法であって、該触媒がルテニウムおよび錫を含む活性金属種を担持する活性炭を含有してなり、該活性金属種を担持する前の該活性炭が以下の特性(a)～(d)を示すことを特徴とする方法。

(a) 全細孔容積が、1.2cm³/g以上3.0cm³/g以下である。

(b) 細孔半径が10Å未満である細孔に関する細孔容積が、0.03cm³/g以上0.8cm³/g以下である。

(c) 細孔半径が10Å以上100Å以下である細孔に関し

ての細孔容積が、 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

(d) 比表面積が、 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。

13. 該活性金属種が、レニウム、モリブデン、白金、パラジウム、銀およびニッケルよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を更に含有することを特徴とする、請求項12に記載の方法。

14. 該出発物質が、下記式(1)：



(式中、 R^1 は炭素数が2～20である二価の炭化水素基を表す。)

で表されるジカルボン酸および下記式(2)：



(式中、 R^2 は炭素数が2～20である二価の炭化水素基を表す。)

で表される環状酸無水物よりなる群から選ばれる少なくとも

一種の化合物であることを特徴とする、請求項 1 2 または 1 3 に記載の方法。

1 5 . 該出発物質が、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸およびテレフタル酸、無水コハク酸および無水マレイン酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする、請求項 1 2 ~ 1 4 のいずれかに記載の方法。

1 6 . 該出発物質が、コハク酸、グルタル酸およびアジピン酸を含むジカルボン酸混合物であることを特徴とする、請求項 1 2 ~ 1 5 のいずれかに記載の方法。

1 7 . 該ジカルボン酸混合物が、シクロヘキサノンおよびシクロヘキサノールよりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を酸化反応に付すことによって得られる反応混合物に由来することを特徴とする、請求項 1 6 に記載の方法。

1 8 . 該水素添加反応を、温度 100°C ~ 300°C、水素圧力 1 MPa ~ 25 MPa の条件下で行うことを特徴とする、請求項 1 2 ~ 1 7 のいずれかに記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/62, 23/64, 23/68, 23/89, C07B61/00, C07C29/149, 31/125, 31/20,
31/27

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J-37/36, C07B61/00, C07C29/149, 31/125, 31/20, 31/27

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 11-60523, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 02 March, 1999 (02.03.99) & US, 5969194, A	1-18
A	WO, 8807515, A (The British Petroleum Company P.L.C.), 06 October, 1988 (06.10.88) & EP, 285420, A & US, 4985572, A & US, 5149680, A & JP, 1-503459, A	1-18
A	JP, 11-199530, A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 27 July, 1999 (27.07.99) (Family: none)	1-18
A	WO, 9314866, A (Montecatini Tecnologia S.R.L.), 05 August, 1993 (05.08.93) & EP, 625071, A & US, 5496786, A	1-18
A	EP, 747321, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 11 December, 1996 (11.12.96) & JP, 8-333110, A	1-18

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 December, 2000 (12.12.00)Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO/06473

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(I.P.C.))

Int. Cl. B01J23/62, 23/64, 23/68, 23/89, C07B61/00, C07C29/149, 31/125, 31/20, 31/27

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(I.P.C.))

Int. Cl. B01J-37/36, C07B61/00, C07C29/149, 31/125, 31/20, 31/27

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WP I/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-60523, A (三菱化学株式会社) 2.3月. 1999 (02.03.99) & U S, 5969194, A	1-18
A	WO, 8807515, A (ザ ブリティッシュ ピトローリアム コンパニー ピー. エル. シー.) 06.10月. 1988 (06.10.88) & EP, 285420, A1 & US, 4985572, A & US, 5149680, A & JP, 1-503459, A	1-18
A	JP, 11-199530, A (荒川化学工業株式会社) 27.7月. 1999 (27.07.99) (ファミリーなし)	1-18
A	WO, 9314866, A (モンテカッティーニ テクノロジー エス. アール. エル.) 05.8月. 1993 (05.08.93) & EP, 625071, A1 & US, 5496786, A	1-18

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.12.00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

繁田 えい子

4G 9342



電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 747321, A2 (三菱化学株式会社) 11.12月.1996 (11.12.96) &JP, 8-333110, A	1-18

